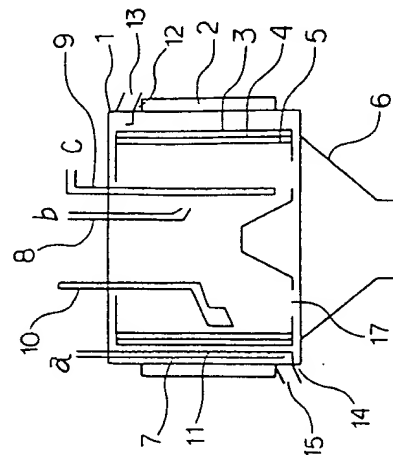


(54) METHOD FOR SEPARATING AND RECOVERING CRUDE ANTHRACENE

- (11) 4-103544 (A) (43) 6.4.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-221122 (22) 24.8.1990
 (71) NIPPON STEEL CHEM CO LTD (72) KIYOSHI OHASHI(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C07C15/28, C07C7/14

PURPOSE: To separate and recover crude anthracene oil by feeding cooled anthracene oil to a centrifugal separator equipped with a filter cloth on the inner peripheral surface of a basket and a punched plate installed thereon, forming a crystal layer of the subject substance on the aforementioned punched plate, scraping off and recovering the crystal layer and subsequently washing the filter cloth with steam.

CONSTITUTION: The inner peripheral surface of a basket 3 is equipped with a filter cloth 4 and a punched plate 5, and anthracene oil is then fed from a feed pipe 8 to form a crystal layer having a prescribed thickness on the plate 5. The basket 3 is subsequently rotated to drain the oil from the crystal layer. The resultant crystal layer on the plate 5 is then scraped off with a scraping plate 10, passed from an opening 17 through a discharge chute 6 and recovered. Steam is subsequently jetted from a steam jetting pipe 7 on the outer peripheral surface of the basket during rotation or the inner peripheral surface of the punched plate to warm the filter cloth and remove fine crystals and viscous substances entering meshes in the filter cloth. Thereby, both draining properties and productivity are improved.



(a): steam, (b): raw material, (c): solvent

(54) PRODUCTION OF 1,3,5-TRICHLOROBENZENE

- (11) 4-103545 (A) (43) 6.4.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-219476 (22) 20.8.1990
 (71) TORAY IND INC (72) KAZUYOSHI IWAYAMA(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C07C25/10, C07C17/00//B01J29/28, C07B61/00

PURPOSE: To effectively produce the subject 1,3,5-isomer useful as an intermediate for medicines and agricultural chemicals by bringing a mixture of trichlorobenzene isomers into contact with a catalyst comprising the acid form of beta type zeolite by a solid bed fluid style in a liquid phase.

CONSTITUTION: A trichlorobenzene (TCB) isomer mixture having a low concentration of the 1,3,5-isomer is brought into contact with a catalyst comprising the acid form of beta type zeolite at 300-450°C at a weight space rate of 0.1-5Hr⁻¹ to isomerize the mixture into the 1,3,5-TCB. The acid form of the beta type zeolite is prepared by calcining the beta type zeolite to decompose organic nitrogen-containing cations contained therein, but alkali metal ions contained in the zeolite may be, if necessary, further exchanged with proton or ammonium ions. The zeolite is, if necessary, compounded with a binder such as almina sol or clay and molded.

(54) PRODUCTION OF SUGAR ALCOHOL

- (11) 4-103546 (A) (43) 6.4.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-219100 (22) 22.8.1990
 (71) SNOW BRAND MILK PROD CO LTD (72) HIROAKI KONISHI(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C07C31/18, C07C29/141, C07C31/22, C07C31/24, C07H15/04, C22C19/00

PURPOSE: To employ a hydrogen-storing alloy comprising, as a main phase, a compound having a hexagonal CaCu₅ type crystal structure containing a rare earth element or Ca and Ni as essential elements, when a saccharide is hydrogenated to produce a saccharide alcohol.

CONSTITUTION: A saccharide is hydrogenated with a hydrogen-storing alloy to prepare a saccharide alcohol, the hydrogen-storing alloy containing as a main phase ≥ 50 wt.% of a compound (e.g. CaNi₅, LaNi₅) having a hexagonal CaCu₅ type crystal structure containing R (R is a rare earth element including Y or Ca element) and Ni as essential elements. Concretely, a saccharide is hydrogenated with a hydrogen-storing alloy in a ratio of saccharide/hydrogen-storing alloy of 100%/10-80% in a saccharide solution containing the saccharide in a concentration of 5-60wt.% and maintained at 0-160°C. The hydrogen-storing alloy is preferably an alloy having an average powder diameter of 0.5-100 μ m and releasing hydrogen at a temperature of $\leq 200^\circ\text{C}$ for a decomposition equilibrium pressure exhibiting the atmospheric pressure.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-103545

⑤ Int. Cl.⁸
C 07 C 25/10
17/00
// B 01 J 29/28
C 07 B 61/00

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月6日

7731-4H

6750-4G

300

X

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 1, 3, 5-トリクロルベンゼンの製造法

⑮ 特 願 平2-219476

⑯ 出 願 平2(1990)8月20日

⑰ 発 明 者 岩 山 一 由 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑱ 発 明 者 本 多 宏 明 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

1, 3, 5-トリクロルベンゼンの製造法

2. 特許請求の範囲

トリクロルベンゼン異性体混合物をベータ型ゼオライトの酸型体からなる触媒と接触せしめトリクロルベンゼンを異性化することを特徴とする1, 3, 5-トリクロルベンゼンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はトリクロルベンゼン(以下、“TCB”と略称する)の異性化により1, 3, 5-TCBを製造する方法に関するものである。1, 3, 5-TCBは医薬品中間体として利用される。

<従来の技術>

一般に、TCBはベンゼンのトリクロル化によって得られるが、この反応は配向性の強い反応で得られる異性体はほとんど1, 2, 4-TCBであり、本発明が目的とする1, 3, 5-TCBは

生成しない。具体的な1例を述べれば1, 2, 4-TCB約90%、1, 2, 3-TCB約10%である。G. H. Ollahらによれば(J. of Org. Chem., 27, 3449 (1962))TCBの熱力学的平衡組成は次のように推定している。

TCB	平衡組成(%)
1, 2, 4-TCB	65
1, 2, 3-TCB	4
1, 3, 5-TCB	31

この熱力学的平衡組成から判断すればTCBを酸触媒上で異性化して1, 3, 5-TCBを得ることができると予想される。しかし、ベンゼン環に置換している塩素の数が増加するにつれて反応性は著しく低下する。特に、TCBの場合には通常の酸触媒ではほとんど異性化しない。われわれは、以前に酸型モルデナイトがTCBの異性化能を示すことを見出し、特開昭58-144330号公報でこれを開示したが、これでもまだ異性化率が十分であるとはいえない。

塩素の異性化が困難なため、たとえば特開昭56-92226号公報では異性化しやすいブロム置換体を用い塩化アルミニウム触媒の存在下で異性化反応を行い1,3,5-体とし、次いでそのブロムを塩素と置換することにより1,3,5-TCBとする方法が開示されている。しかし、この方法は煩雑な操作を必要とすることから十分な経済的方法であるとはいえない。

1,3,5-TCBをその混合物から分離する方法として、晶析法、蒸留法があるが、融点差あるいは沸点差が小さいことから経済性のある方法とはいいがたい。より経済的分離方法として、たとえば特開昭58-219131号公報で開示された吸着分離法を挙げることができる。本方法で効率的に高純度の1,3,5-TCBを得ることができる。

<発明が解決しようとする課題>

これら従来知られた異性化反応は、触媒活性が十分でなく反応に長時間を要したり、または多大の触媒量を必要とし、工業的異性化法とし

てはいずれもまだ十分な方法ではなかった。

本発明者らは、かかる問題点を解消し、効率よくTCBを異性化し1,3,5-TCBを製造する工業的に優れた方法を確立すべく鋭意検討した結果、特定のゼオライトがこの反応で優れた触媒性能を発揮することを見出し、本発明に到達した。

<課題を解決するための手段>

本発明はTCB異性体混合物をベータ型ゼオライトからなる触媒と接触せしめトリクロルベンゼンを異性化することの特徴とする1,3,5-TCBの製造である。

ベータ型ゼオライトの合成法は、たとえばUSP3,308,069に開示されている。ベータ型ゼオライトであることを示す最も一般的な方法はX線回折パターンである。ベータ型ゼオライトの特徴的なX線回折パターンは表1のとおりである。

表 1

格子面間隔d (Å)	強度
11.7 ± 0.2	M
4.18 ± 0.08	M
3.98 ± 0.08	VS
3.53 ± 0.08	W
3.35 ± 0.08	M
3.32 ± 0.08	M
3.08 ± 0.08	W
2.69 ± 0.08	W

ここでVS=非常に強い、M=中級の強さ、W=弱いを示す。

ベータ型ゼオライトを本発明の目的であるTCB異性化反応の触媒として利用するには酸型体にする必要がある。

ベータ型ゼオライトは合成の段階で有機窒素含有カチオンを含有しているので、焼成することにより有機窒素含有カチオンを分解し酸型体にすることができるが、さらに必要に応じてベータ型ゼオライト生成時にゼオライト中に存在

するナトリウムなどのアルカリ金属イオンをさらにプロトンやプロトン前駆体であるアンモニウムイオンでイオン交換したり、あるいは2価以上の多価カチオンを導入することも可能であり、場合によっては好ましい。ゼオライトの上記カチオンでのイオン交換は公知のイオン交換法により行うことができる。たとえば、酸、アンモニウム塩または多価カチオンの水溶性塩を含む水溶液でゼオライトを処理することにより、容易にイオン交換できる。このイオン交換処理に際し、ゼオライトに存在している有機窒素含有カチオンをあらかじめ焼成して分解しておくことがイオン交換率を高くする上で好ましい。

本発明方法において、前記ゼオライトは通常、成形体として用いられる。成形法は特に制限されるものではなく、転動法、押出法、圧縮法などの公知の方法が適用できる。

また、成形の際必要ならば、アルミナゾル、粘土などのバインダーを加えることも可能である。なお、前記イオン交換処理はゼオライトの

成形前または成形後のいずれの段階で行うことも可能である。このゼオライト成形体を通常 300～700℃で焼成することにより活性化して触媒とする。

本発明方法は、このようにして調製された酸型のゼオライトを触媒として、1,3,5-TCB 濃度の乏しい TCB 異性体混合物を接触せしめ異性化を行わせる。

かかる反応は、従来知られている種々の異性化操作に準じて行うことが可能であって、気相反応、液相反応のいずれでもよい。しかし、液相反応の場合には、反応で副生する高沸点化合物が TCB とともに触媒から洗い流される。高沸点化合物が触媒上に残留すると触媒活性点を被毒し、活性を低下させる。従って、反応形態としては液相反応がより好ましいといえる。

また、固定床、移動床、流動床のいずれの方法も用いられるが、操作の容易さから固定床流動反応が特に好ましい。

反応温度は通常 250～500℃程度である

$$\begin{array}{ll} \text{RN}^+ / (\text{RN}^+ + \text{Na}^+) & 0.544 \\ \text{OH}^- / \text{SiO}_2 & 0.30 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{OH}^- & 80 \end{array}$$

この混合物スラリーを 500 ml 容のオートクレープに仕込み、密封後 160℃に昇温し、攪拌しながら 11 日間反応させた。その後冷却し、濾過、水洗を 5 回繰返し、約 120℃で一晩乾燥した。

得られた生成物を X 線回折法で測定した結果、表 2 に示した X 線回折パターンを示した。この結果から得られた生成物はベータ型ゼオライトであった。

が、特に 300～450℃が好ましい。反応圧力は特に限定されるものではないが、液相反応の場合、反応系を液相状態に保つべく反応圧力を設定しなければならないのはいうまでもない。

重量空間速度 (WHSV) は 0.05～10 hr^{-1} 、好ましくは 0.1～5 hr^{-1} である。また、異性化反応時に水を共存させると触媒寿命の延長にしばしば効果がある。

<実施例>

以下、本発明を実施例をもって説明する。

実施例 1

テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 (含量 20%) 96.2 g、アルミン酸ソーダ水溶液 (Al_2O_3 含量 19.5%、 Na_2O 含量 20.2%) 16.8 g を水 254.1 g に溶解した。

この溶液に珪酸 52.6 g を加え攪拌し、水性混合物スラリーを調製した。その組成はモル比で表して次のとおりであった。

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 : 2.5$$

表 2

格子面間隔 d (Å)	相対強度
11.82	29
4.17	15
3.986	100
3.534	7
3.331	15
3.041	13
2.690	6

実施例 2

実施例 1 で合成したベータ型ゼオライト粉末にアルミナゾルを Al_2O_3 換算で 15 wt% 添加して混練後 14～24 メッシュに押出成形し 500℃、2 時間空気で焼成した。このベータ型ゼオライト成形体を 10 wt% 塩化アンモニウム水溶液を用いて固液比 2.0/kg、約 90℃で 5 回イオン交換を行い、十分水洗し 120℃、一晩乾燥後、540℃で 2 時間焼成し酸型の触媒を調製した。

特開平 4-103545 (4)

反応圧力 40 kg/cm²-G

反応時間 6 Hr

表 4

	1,2,4-TCB ΣTCB	1,3,5-TCB ΣTCB	1,2,3-TCB ΣTCB
供給原料	100	0	0
反応生成物	77.5	15.8	6.7

この触媒を用い、固定床流通反応器を使用し、次の液相反応条件でTCBの異性化反応を行った。反応結果を表3に示す。

WHSV 0.25 Hr⁻¹
 反応温度 410℃
 反応圧力 40 kg/cm²-G
 反応時間 6 Hr

表 3

	1,2,4-TCB ΣTCB	1,3,5-TCB ΣTCB	1,2,3-TCB ΣTCB
供給原料	100	0	0
反応生成物	79.4	11.4	9.2

ここでΣTCBはTCB異性体全体を示す。

実施例 3

実施例2で調製した触媒を用いてTCBの異性化反応を次の条件で行った。反応結果は表4に示す。

WHSV 0.25 Hr⁻¹
 反応温度 430℃

通反応器を用い液相で実施例2と同じようにしてTCBを反応させた。その結果は表5のとおりであった。

表 5

	1,2,4-TCB ΣTCB	1,3,5-TCB ΣTCB	1,2,3-TCB ΣTCB
供給原料	100	0	0
反応生成物	97.9	0	2.1

ZSM-5触媒では1,3,5-TCBが生成しないことが明らかである。

<発明の効果>

本発明によれば、効率よくTCBを異性化し、1,3,5-TCBを工業的に優れた方法で製造することができる。

特許出願人 東レ株式会社

比較例 1

特開昭50-54598号公報に準じて珪酸ソーダ(JIS規格3号)135g、硫酸アルミニウムAl₂O₃・18H₂O14.4g、n-プロピルアミン15g、硫酸H₂SO₄11.2gおよび水400gからなる水性混合物を155℃に72時間維持して結晶化を行い、SiO₂/Al₂O₃比26.4モル/モルのゼオライトZSM-5粉末を合成した。

このゼオライトZSM-5粉末を実施例2と同様に成形し、酸型の触媒とした。このようにして得られた酸型のZSM-5触媒を用い、流